第２講　理論化学②

1　次の文章を読み，下記の問いに答えなさい。ただし，化学種Ｒのモル濃度は[R]と表しなさい。必要な場合，次の数値を用いなさい。$\log_{10} 2 = 0.301$，$\log_{10} 7 = 0.845$

大気中の水には二酸化炭素CO_2が溶解し炭酸H_2CO_3を生じるため，雨水は，酸性雨の原因物質が含まれなくても，酸性に偏ることが知られている。CO_2が飽和した雨水のpH(25℃)は，以下の考察によって求められる。

水中の炭酸は以下の二段階で電離する。

一段階目の電離　a1：$H_2CO_3 \rightleftarrows H^+ + HCO_3^-$

$$K_{a1} = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = 4.0 \times 10^{-7} \text{mol/L} (25℃) \quad \cdots①$$

二段階目の電離　a2：$HCO_3^- \rightleftarrows H^+ + CO_3^{2-}$

$$K_{a2} = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = 5.0 \times 10^{-11} \text{mol/L} (25℃) \quad \cdots②$$

ここで，25℃の閉空間(炭酸が補給されない状態)における化学種の存在割合とpHの関係を考える。化学種の存在割合は次の式で与えられるとすると，HCO_3^-の存在割合とpHの関係は図のようになる。

$$化学種の存在割合 = \frac{[化学種]}{[H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]}$$

(化学種はH_2CO_3，HCO_3^-，またはCO_3^{2-})

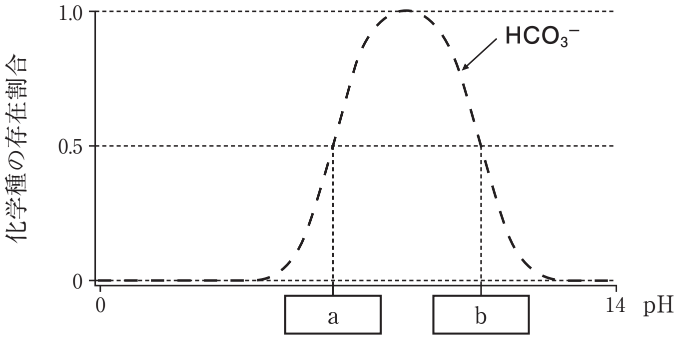


図　炭酸の電離における HCO_3^- の存在割合と pHの関係

溶液中では式③の電気的中性条件が成り立つ。

$$[H^+]=[HCO_3^-]+2[CO_3^{2-}]+[OH^-] \quad \cdots③$$

実際の雨水は常に二酸化炭素と接しているため，炭酸が補給される状態にある。一定の温度で気液平衡に達しているとすると，雨水に含まれる炭酸の濃度はヘンリーの法則に従う。すなわち，大気中の二酸化炭素の分圧P_{CO_2}に依存し，式④に示す通り一定($C_{H_2CO_3}$ mol/L)と考えられる。

$$[H_2CO_3]=P_{CO_2}\times K'_{CO_2}=C_{H_2CO_3} \quad \cdots④$$

ここでK'_{CO_2}はCO_2のヘンリー定数を示し，25℃で$K'_{CO_2}=3.4\times10^{-2}$mol/(L・atm)(1 atm = 1.013×10^5Pa)である。式①，式②，および式④から表される$[HCO_3^-]$と$[CO_3^{2-}]$を式③に代入すると，式⑤が得られる。

$$[H^+]=\frac{K_{a1}\times C_{H_2CO_3}}{[H^+]}+\frac{2\times K_{a1}\times K_{a2}\times C_{H_2CO_3}}{[H^+]^2}+[OH^-] \quad \cdots⑤$$

(A)<u>酸性条件下において，式⑤の第２項と第３項は第１項に比べて無視できる</u>。したがって，式⑥の近似式が得られ，(B)<u>CO_2が飽和した雨水のpHの値</u>を計算できる。

$$[H^+]=\frac{K_{a1}\times C_{H_2CO_3}}{[H^+]} \quad \cdots⑥$$

(1)　図について以下の問いに答えなさい。

(ア)　HCO_3^-の存在割合が0.5になるpHは, [a] と [b] の２点ある。[a] と [b] のpHにおけるH_2CO_3とCO_3^{2-}の存在割合を小数第１位まで求めなさい。

(イ)　H_2CO_3とCO_3^{2-}の存在割合とpH(０～14)の関係を書き入れなさい。ただし，H_2CO_3は実線(—)で，CO_3^{2-}は点線(……)で示しなさい。

(ウ)　空欄 [a] と [b] に入る適切なpH値を小数第１位まで求めなさい。

(2)　下線部(A)の理由を説明しなさい。

(3)　2018年の大気中の二酸化炭素のモル分率(410ppm)を用いて，下線部(B)の値を有効数字２桁で答えなさい。なお，１ppmは10^{-6}を表す。

2 次の文章を読み，問１～問５に答えよ。

ある湖の水質調査のため，湖水の溶存酸素量(DO)と化学的酸素要求量(COD)を求める次の実験Ⅰ，Ⅱを行った。

<u>DOを求める実験</u>

DOとは水に溶けている酸素O_2の量〔mg/L〕のことである。水を塩基性にしてマンガン(Ⅱ)イオンを加えると，式(1)のように水酸化マンガン(Ⅱ)が生じる。

$Mn^{2+} + 2OH^- \longrightarrow Mn(OH)_2$（白色沈殿）　(1)

水に酸素O_2が溶けているとき，式(2)のように$MnO(OH)_2$が生じる。

$2Mn(OH)_2 + O_2 \longrightarrow 2MnO(OH)_2$（褐色沈殿）　(2)

$MnO(OH)_2$の沈殿を含む溶液にヨウ化物イオンI^-を加えてから酸性にすると，式(3)のようにヨウ素I_2が生じる。生じたヨウ素I_2の量から，DOを求めることができる。

$MnO(OH)_2 + 4H^+ + 2I^- \longrightarrow Mn^{2+} + 3H_2O + I_2$　(3)

実験Ⅰ　湖水100mLに硫酸マンガン(Ⅱ)水溶液と水酸化ナトリウム水溶液を加えたところ，沈殿が生じた。これに，ヨウ化カリウム水溶液と硫酸を加えて沈殿を完全に溶解させた。生じたヨウ素I_2を2.00×10^{-2}mol/Lチオ硫酸ナトリウム$Na_2S_2O_3$水溶液で滴定すると，終点までに3.00mLを必要とした。

<u>CODを求める実験</u>

CODとは，水中の有機物を一定の酸化条件で反応させたときに必要となる酸化剤の量を，相当する酸素O_2の量〔mg/L〕に換算したものである。酸化剤には，過マンガン酸カリウム$KMnO_4$あるいは二クロム酸カリウム$K_2Cr_2O_7$が用いられる。

実験Ⅱ　湖水100mLに硫酸を加えて酸性にした後，2.00×10^{-3}mol/L過マンガン酸カリウム水溶液10.0mLを加えておだやかに煮沸し，有機物を酸化させた。煮沸後，ただちに2.00×10^{-3}mol/Lシュウ酸ナトリウム$Na_2C_2O_4$水溶液を30.0mL加え，(i)<u>残っている過マンガン酸カリウムと反応</u>させた。次に，溶液中に残っているシュウ酸ナトリウムを2.00×10^{-3}mol/L過マンガン酸カリウム水溶液で滴定し，終点までに5.00mLを必要とした。

問１　式(2)で生成する$MnO(OH)_2$のMnの酸化数xを答えよ。

問２　実験Ⅰにおいて，ヨウ素I_2とチオ硫酸ナトリウムとの反応は式(4)で表される。湖水のDOは何mg/Lか。有効数字２桁で答えよ。ただし，$MnO(OH)_2$は湖水に溶存する酸素O_2との反応のみで生じ，溶存酸素に対して十分量の水酸化マンガン(Ⅱ)があったものとする。

$$2Na_2S_2O_3 + I_2 \longrightarrow 2NaI + Na_2S_4O_6 \qquad (4)$$

問３　下線部(i)について，過マンガン酸カリウムとシュウ酸ナトリウムとの反応は式(5)で表される。湖水<u>1.00L</u>に含まれる有機物を酸化するのに必要な過マンガン酸カリウムの物質量は何molか。有効数字２桁で答えよ。

$$2KMnO_4 + 5Na_2C_2O_4 + 8H_2SO_4 \longrightarrow 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 5Na_2SO_4 + 10CO_2 + 8H_2O \qquad (5)$$

問４　実験Ⅱにおいて，湖水のCODは何mg/Lか。有効数字２桁で答えよ。

問５　CODを求める実験で，過マンガン酸カリウムの代わりに二クロム酸カリウムを用いた場合，<u>同量の有機物を酸化するのに必要な</u>二クロム酸カリウムの物質量は，過マンガン酸カリウムの物質量の何倍か。有効数字２桁で答えよ。

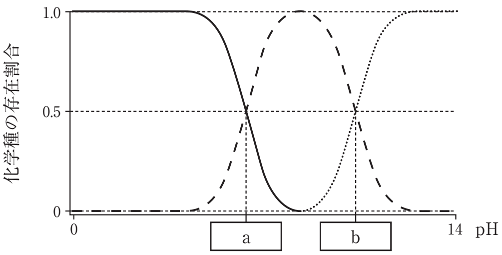
第 2 講

1

(1) (ア) a　H_2CO_3　0.5　　CO_3^{2-}　0.0

b　H_2CO_3　0.0　　CO_3^{2-}　0.5

(イ)



(ウ) a　6.4　　b　10.3

(2) 第2項

第2項を変形すると次のようになる。

$$\frac{2\times K_{a1}\times K_{a2}\times C_{H_2CO_3}}{[H^+]^2}=\frac{K_{a1}\times C_{H_2CO_3}}{[H^+]}\times\frac{2\times K_{a2}}{[H^+]}$$

そして，$\frac{2\times K_{a2}}{[H^+]}$の部分は，中性のときで$\frac{2\times 5.0\times 10^{-11}}{1.0\times 10^{-7}}=10^{-3}$なので，酸性下ではこれよりももっと小さくなる。よって，第1項と比較すると無視してよい。

第3項

酸性条件では，$[H^+]\gg[OH^-]$であるため，第3項は無視してよい。

(3) 5.6

2

問1　＋4

問2　4.8mg/L

問3　6.0×10^{-5}mol

問4　2.4mg/L

問5　0.83倍